Ueber

Nitroderivate des Methyluracils.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doctorwürde

einer hohen philosophischen Facultät

der

Universität Leipzig

vorgelegt von

Albin Köhler
aus Zwönitz i. Erzgeb.

Leipzig 1886.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41545809_0043

Bei der Einwirkung von concentrirter Salpetersäure auf das Methyluracil *) hat R. Behrend zwei Verbindungen erhalten : Die Nitrouracilcarbonsäure und einen Körper, für den er die empirische Formel $C_5H_2N_4O_5$ fand. Die Nitrouracilcarbonsäure, die R. Behrend nur in Gestalt ihres Kalisalzes kannte, wurde nicht untersucht, da sie zunächst nur als Ausgangsmaterial für die Darstellung des Hydroxyxanthins diente. Die Verbindung $C_5H_2N_4O_5$ wurde in so geringen Mengen erhalten, dafs ein genaueres Studium behufs Aufklärung der Constitution unmöglich wurde.

Auf Veranlassung des Herrn Dr. R. Behrend habe ich es unternommen, diese Lücken auszufüllen. Nach den verfolgten Zwecken gliedert sich die vorliegende Arbeit in drei Theile :

I. Sollten die Nitrouracilcarbonsäure und deren Derivate studirt werden.

II. Sollte der Körper $C_5H_2N_4O_5$ auf sein Verhalten gegen verschiedene Reagentien geprüft werden, um womöglich einen Einblick in die Constitution desselben zu gewinnen.

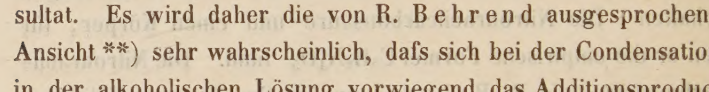
III. Da nach Behrend die Ausbeuten an beiden Körpern mangelhaft sind, so war zunächst durch geeignete Abänderung

*) Ann. Chem. **229**, 32.

der Versuchsbedingungen eine Methode aufzufinden, welche reichlichere Ausbeuten lieferte. Ferner mufsten die Umstände festgestellt werden, unter denen vorwiegend der eine oder der andere Körper gebildet wird.

Die diesbezüglichen Versuche sind gelegentlich der Beschreibung der Nitrouracilcarbonsäure und der Verbindung $C_5H_2N_4O_5$ angeführt.

Als Ausgangsmaterial diente das Methyluracil, welches nach den Angaben von R. Behrend*) und mit denselben Ausbeuten dargestellt wurde. Ein Versuch, den Uramidocrotonsäureäther zu verseifen, ohne dafs vorher der Alkohol im Vacuum abgedampft worden war, führte zu keinem Resultat. Es wird daher die von R. Behrend ausgesprochene Ansicht **) sehr wahrscheinlich, dafs sich bei der Condensation in der alkoholischen Lösung vorwiegend das Additionsproduct von Harnstoff und Acetessigäther :



bildet, aus welchem sich erst nach der Vertreibung des Alkohols im Vacuum über Schwefelsäure Wasser abspaltet. Ein weiterer Grund für diese Annahme wurde in der Beobachtung gefunden, dafs, wenn man zu fein gepulvertem Harnstoff, der in wenig Alkohol suspendirt ist, Acetessigäther hinzubringt, ein sofortiges Erstarren der Masse eintritt. Mit Wasser aber zerfällt das so entstandene Product momentan in seine Componenten.

I. Nitrouracilcarbonsäure, $C_5H_3N_3O_6 + 2H_2O$.

Uebergiefst man das Methyluracil mit rauchender Salpetersäure und erwärmt sofort das Gemisch, so beginnt ein so

*) Ann. Chem. **229**, 8.

) Daselbst **233, 14.

heftiges Aufschäumen und Sieden der Flüssigkeit, dafs selbst Abkühlen die Einwirkung wenig mäfsigt. Die Folgen der so heftig eingeleiteten Reaction sind mangelhafte Ausbeuten an Nitrouracilcarbonsäure. Folgendes Verfahren liefert gute Resultate.

Man übergiefst 2 g Methyluracil mit 5 cbcm eines Gemisches gleicher Theile rother rauchender Salpetersäure und solcher vom spec. Gewicht 1,5. Die sich allmählich dunkelbraun färbende Flüssigkeit läfst man ungefähr 20 bis 24 Stunden unter Abkühlen stehen. Dann wird vorsichtig erwärmt, wobei eine lebhafte, regelmäfsige Gasentwickelung beginnt, die sich bis zum Ende der Einwirkung gleich bleibt. Nur bei Portionen, welche mit etwas mehr Salpetersäure behandelt worden sind, mufs die allzulebhaft eintretende Gasentwickelung durch Abkühlen geregelt werden. Die Reaction ist beendigt, wenn keine dunkelbraunen Dämpfe mehr entweichen und wenn die Flüssigkeit durchsichtig hellgelb geworden ist. Es kommt vor, dafs diese hellgelbe Flüssigkeit beim Abkühlen sofort krystallinisch erstarrt, in den meisten Fällen jedoch scheidet sich erst nach einigem Stehen ein gelber, krystallinischer Körper ab. Derselbe wird durch Absaugen und Abpressen möglichst von der anhaftenden Salpetersäure befreit. Er löst sich in der Kälte leicht in Wasser und Alkohol und läfst geringe Mengen der von R. Behrend schon gefundenen und analysirten Verbindung $C_5H_2N_4O_5$ zurück. Um eine Kohlensäureabspaltung zu verhindern, welche, wie aus dem weiter unten Angeführten hervorgeht, leicht beim Kochen der wässerigen Lösung eintritt, wird letztere im Vacuum über Schwefelsäure eingedampft. Nach längerem Stehen scheiden sich aus der concentrirten Lösung gelbe, centimetergrofse Krystalle ab.

Herr Dr. Grünhut hatte die Güte, die krystallographischen Bestimmungen auszuführen und theilte mir Folgendes mit:

Krystallsystem : *Rhombisch.*

Axenverhältnifs : a : b : c = 0,323 : 1 : 1,081.

Combination : b = (010) = $\infty\breve{P}\infty$. p = (110) = ∞P.
q = (011) = $\breve{P}\infty$.

Die Krystalle sind von langprismatischem Habitus, in der Regel ist $\infty\breve{P}\infty$ die vorwaltende Fläche. Nach $\breve{P}\infty$ war eine vorzügliche Spaltbarkeit wahrzunehmen. Das Axenverhältnifs wurde aus folgenden Elementen berechnet :

Gemessen

$\infty\breve{P}\infty : \infty P = 010 : 110 = *72^0 6{,}5'$ approx.

$\infty\breve{P}\infty : \breve{P}\infty = 010 : 011 = *42^0 46'$ approx.

Aus der alkoholischen Lösung scheiden sich dieselben Krystalle in kleineren Individuen ab. Bei längerem Stehen an der Luft und im Exsiccator werden die Krystalle undurchsichtig und verwittern. Ueber 230° zersetzt sich der Körper ohne zu schmelzen. Die Analysen der exsiccatortrockenen Substanz lieferten folgende Resultate :

I. 0,2350 g gaben 0,2550 CO_2 und 0,0350 H_2O.

II. 0,2070 g „ 40 cbcm N bei 753 mm und 23°.

III. 0,1480 g „ 27 „ „ „ 746 „ „ 13°.

	Berechnet für $C_5H_3N_3O_6$	Gefunden I.	II.	III.
C	29,8	29,6	—	—
H	1,5	1,7	—	—
N	20,9	—	21,5	21,1.

Die Nitrouracilcarbonsäure krystallisirt mit 2 Mol. Krystallwasser, welches beim Stehen an der Luft, leichter im Vacuum über Schwefelsäure fortgeht.

0,3925 g verloren 0,0585 H_2O.

	Berechnet für $C_5H_3N_3O_6 + 2H_2O$	Gefunden
H_2O	15,2	14,9.

Analog dem Kalisalz *) spaltet die freie Nitrouracilcarbonsäure bei höherer Temperatur Kohlensäure ab.

*) Ann. Chem. **229**, 35.

Gut abgepreſste und getrocknete Krystalle der Nitrosäure wurden in eine U-förmige Röhre gebracht, die mit einem Chlorcalcium- und Kaliapparat verbunden wurde. Während die U-förmige Röhre im Oelbade über 100°, zuletzt bis 150° erhitzt wurde, sog ein Aspirator von Wasserdämpfen und Kohlensäure befreite Luft durch dieselbe. Das von der Nitrouracilcarbonsäure abgespaltene Wasser nahm der Chlorcalciumapparat auf, während die Kohlensäure im Kaliapparat gebunden wurde. Die Krystalle waren zu einem gelbbraunen Pulver verwittert und lieferten beim Umkrystallisiren aus Wasser die charakteristischen gelben Nädelchen des Nitrouracils.

0,3485 g Nitrouracilcarbonsäure verloren 0,0655 CO_2.

	Berechnet für $C_5H_3N_3O_6 + 2H_2O$	Gefunden
CO_2	18,5	18,7.

Von den Salzen der Nitrouracilcarbonsäure wurden dargestellt :

Das *saure Kalisalz* durch vorsichtiges Neutralisiren der wässerigen Lösung der freien Säure mit Kalilauge. Krystallform und Resultat der Analyse sind dieselben, wie R. Behrend angiebt *).

0,1400 g gaben 0,0485 K_2SO_4.

	Berechnet für $C_5H_4N_3O_7K$	Gefunden
K	15,2	15,5.

Bemerkenswerth ist die Bildung neutraler Salze der Schwermetalle aus dem sauren Kalisalz der Nitrouracilcarbonsäure. Eine ähnliche Erscheinung haben wir in der Bildung des neutralen phosphorsauren Silberoxyds Ag_3PO_4 aus dem einfach-sauren phosphorsauren Natron Na_2HPO_4.

Silbersalz, $C_5H_3N_3O_7Ag_2$. — Versetzt man eine concentrirte heifse Lösung des sauren Kalisalzes der Nitrouracilcar-

*) Ann. Chem. **229**, 34.

bonsäure mit einer wässerigen Lösung von Silbernitrat, so fällt das Silbersalz der Nitrosäure als schwerer gelber Niederschlag aus, der unter dem Mikroscop meistens amorph, bisweilen in runden, nicht als krystallinisch erkennbaren Aggregaten erscheint. Auf dem Platinblech verpufft das Silbersalz bei gelindem Erhitzen. In Wasser ist es sehr schwer löslich.

I. 0,3400 g gaben 0,2220 AgCl.
II. 0,5740 g „ 0,3770 „

	Berechnet für $C_5H_3N_3O_7Ag_2$	Gefunden I.	Gefunden II.
Ag	49,8	49,2	49,5.

Bleisalz, $C_5H_3N_3O_7Pb + {}^1/_2H_2O$. — Dieses wird gefällt durch Zusammenbringen einer wässerigen Lösung von Bleinitrat mit einer kochenden Lösung des sauren Kalisalzes der Nitrouracilcarbonsäure. Es scheidet sich sofort in feinen weifsen Nädelchen aus. Auf dem Platinblech verpufft es bei gelindem Erhitzen. In Wasser ist es äufserst schwer löslich.

I. 0,1220 g verloren bei 150° 0,0250 H_2O und gaben 0,0865 $PbSO_4$.
II. 0,4390 g gaben 0,3080 $PbSO_4$.

	Berechnet für $C_5H_3N_3O_7Pb + {}^1/_2H_2O$	Gefunden I.	Gefunden II.
Pb	47,7	48,3	47,9
H_2O	2,1	2,0	—

Es lag nahe, die freie Nitrouracilcarbonsäure durch Zersetzen des Bleisalzes mit Schwefelwasserstoff zu gewinnen und es wurde zuerst auch versucht, sie auf diesem Wege zu erhalten.

Zersetzt man das in Wasser suspendirte Bleisalz mit Schwefelwasserstoff und dampft das Filtrat von dem Schwefelblei auf dem Wasserbade ein, so scheiden sich aus der eingeengten Flüssigkeit gelbe Nädelchen aus, die durch die Analyse nicht als Nitrouracilcarbonsäure, sondern als Nitrouracil erkannt wurden.

I. 0,3155 g gaben 0,3495 CO_2 und 0,0540 H_2O.
II. 0,1395 g „ 0,1565 „ „ 0,0270 „
III. 0,2015 g „ 46 cbcm N bei 763 mm und 9°.

	Berechnet für $C_4H_4N_3O_4$	Gefunden		
		I.	II.	III.
C	30,5	30,2	30,6	—
H	1,9	1,9	2,1	—
N	26,7	—	—	26,7.

Die Nitrouracilcarbonsäure spaltet also beim Kochen in wässeriger Lösung 1 Mol. Kohlensäure ab; es mufs deshalb das Umkrystallisiren und Eindampfen der Nitrosäure mit kaltem Wasser im Vacuum über Schwefelsäure vollzogen werden.

Nitrouracilcarbonsäureäther, $C_7H_7N_3O_6$.

Bei einem Versuche, den Nitrouracilcarbonsäureäther aus dem Kali- wie Bleisalz darzustellen, indem letztere mit Jodäthyl oder Jodmethyl im Einschmelzrohr auf eine bestimmte Temperatur gebracht wurden, zeigte sich bei niedriger Temperatur überhaupt keine Einwirkung, während bei höherer Temperatur weitgehende Zersetzungen eintraten. Aus einer bei 180° aus dem Kalisalz mit Jodäthyl erhaltenen Schmiere wurden geringe Mengen eines basischen Oeles von pyridinähnlichem Geruch abdestillirt.

Am besten hat sich zur Darstellung des Nitrouracilcarbonsäureäthers folgende Methode bewährt.

Man löst die Nitrouracilcarbonsäure in kaltem Alkohol und leitet bis zur Sättigung getrocknetes Salzsäuregas ein. Die hierbei sich stark erwärmende Lösung wird gut gekühlt. Findet nach einiger Zeit keine Absorption des Salzsäuregases mehr statt, so wird der Alkohol auf dem Wasserbade vertrieben. Schon aus der heifsen Lösung fällt der Nitrouracilcarbonsäureäther als weifser krystallinischer Niederschlag aus, der sich unter dem Mikroscop als aus monoklinen Prismen bestehend erweist. In derselben Weise gelingt es auch, aus

dem Kalisalz der Nitrouracilcarbonsäure den Aether derselben darzustellen. Trockenes Salzsäuregas leitet man in Alkohol, der fein gepulvertes Kalisalz der Nitrosäure suspendirt enthält. Von dem ausfallenden Chlorkalium wird abfiltrirt und die Lösung auf dem Wasserbade eingeengt. Der Aether fällt ebenfalls in monoklinen Prismen aus. Er ist bedeutend schwerer in Alkohol und Wasser löslich als die Nitrouracilcarbonsäure. Bei ungefähr 250° schmilzt er unter theilweiser Zersetzung. Die Analysen lieferten folgende Ergebnisse :

I. 0,2300 g gaben 0,3075 CO_2 und 0,0640 H_2O.
II. 0,1770 g „ 28,5 cbcm N bei 753 mm und 16°.
III. 0,2365 g „ 37,2 cbcm N bei 753 mm und 16°.

	Berechnet für $C_7H_7N_3O_6$	Gefunden		
		I.	II.	III.
C	36,6	36,4	—	—
H	3,0	3,0	—	—
N	18,3	—	18,6	18,2.

Wässerige Kalilauge und Ammoniak verseifen den Nitrouracilcarbonsäureäther schon in der Kälte. Das dabei entstehende Ammonsalz der Nitrosäure ist leicht in Wasser löslich und scheidet sich daraus in feinen weifsen verfilzten Nädelchen aus.

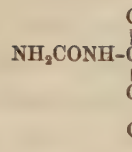
Eine Kohlensäureabspaltung, wie sie bei der Nitrouracilcarbonsäure stattfindet, konnte bei dem Aether nicht nachgewiesen werden, da eine Gewichtsabnahme nur bei höherer Temperatur eintritt, damit aber eine vollkommene Zersetzung des Aethers verbunden ist.

Constitution des Nitrouracilcarbonsäureäthers.

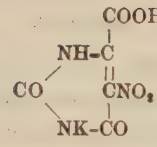
Nach R. Behrend*) sind für das saure Kalisalz der Nitrouracilcarbonsäure zwei Formeln möglich :

*) Ann. Chem. **229**, 36.

I.

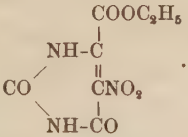


II.

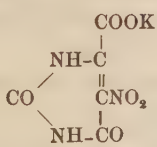


In der ersten Formel findet Lösung der Lactambindung des Uracils unter Regenerirung des Carboxyls statt, in der zweiten Substitution des Wasserstoffs der Lactamgruppe, indem 1 Mol. Krystallwasser angenommen wird.

Da der Nitrouracilcarbonsäureäther, wie wir oben gesehen, keine Kohlensäure abspaltet, müssen wir für ihn folgende Constitution annehmen :



Es mufs also das Wasserstoffatom der leicht abspaltbaren Carboxylgruppe substituirt sein. Ferner tritt Aetherificirung des sauren Kalisalzes durch Alkohol und Salzsäure unter Abscheidung von Chlorkalium ein, trotzdem das Kalisalz der Nitrosäure in wässeriger Lösung durch Salzsäure nicht zersetzt wird. Es kann dies nur dadurch erklärt werden, dafs zuerst das Carboxyl in Carboxäthyl verwandelt wird, wodurch die Säure soweit abgeschwächt wird, dafs nunmehr ihr Kalisalz durch Salzsäure zersetzt wird. Gleichzeitig haben wir hier noch einen Grund gegen die schon von R. Behrend verworfene Formel des Kalisalzes :



Behrend hatte damals als möglich angesehen *), dafs

*) Ann. Chem. **229**, 36.

unter dem Einflufs angehäufter elektronegativer Radicale die durch Metall substituirte Carboxylgruppe leicht abgespalten werden könne. Wir finden aber, dafs dies sehr unwahrscheinlich gemacht wird dadurch, dafs, wenn dasselbe Wasserstoffatom durch Aethyl vertreten wird, die Abspaltung von Kohlensäure nicht mehr eintritt.

Amidouracilcarbonsäure, $C_5H_5N_3O_4$.

Durch Reduction mit Zinn und Salzsäure wird in der Nitrouracilcarbonsäure die Nitrogruppe in die Amidogruppe übergeführt, ganz analog der Bildung des Amidouracils aus dem Nitrouracil. Um die Amidouracilcarbonsäure zu erhalten, verfährt man am besten folgendermafsen.

Man fügt zu 4 g feingepulvertem Kalisalz der Nitrouracilcarbonsäure etwas mehr als die berechnete Menge Zinn und übergiefst beide mit ungefähr 20 cbcm 25 procentiger Salzsäure. Unter ziemlich starker Erwärmung, die man durch Abkühlen mäfsigt, beginnt sofort eine Gasentwickelung. Nachdem nach längerem Stehen fast alles in Lösung gegangen ist, wird von unzersetzten Zinnresten und etwas flockiger Substanz abfiltrirt. Das Filtrat verdünnt man dann mit Wasser, wobei oft sofort, bisweilen erst nach längerem Stehen ein gelber krystallinischer Niederschlag ausfällt, der unter dem Mikroscop besehen aus concentrisch gruppirten Nadeln besteht. Beim langsamen Ausscheiden sind diese oft so dicht angeordnet, dafs sie nur als runde, krystallinische Aggregate erscheinen. Die Stickstoffbestimmung der über Schwefelsäure getrockneten Substanz gab folgendes Resultat :

0,3030 g gaben 60,5 cbcm N bei 760 mm und 6°.

	Berechnet für $C_5H_5N_3O_4$	Gefunden
N	24,6	25,1.

Diese Darstellungsweise der Amidouracilcarbonsäure liefert geringe Ausbeuten. Weit besser werden diese, wenn

man den aus dem Nitrouracilcarbonsäureäther durch Reduction erhaltenen Amidouracilcarbonsäureäther mit wässeriger Kalilauge verseift. Obgleich, wie später nachgewiesen werden wird, bei der Reduction des Nitroäthers mit Zinn und Salzsäure sich neben dem Amidoäther mehr oder weniger Oxyuracilcarbonsäureäther bildet, wird beim Verseifen nur die reine Amidouracilcarbonsäure erhalten.

Man löst den immer mit etwas Oxyäther verunreinigten Amidoäther in wässeriger Kalilauge und erwärmt die Lösung nicht ganz bis zum Sieden. Säuert man dann mit Salzsäure an, so scheidet sich die Amidouracilcarbonsäure in den oben erwähnten concentrisch gruppirten Nädelchen aus. Wird jedoch die Lösung schnell abgekühlt, so fällt die Amidosäure als amorpher dicker Niederschlag aus, der sich in heifsem Wasser ziemlich leicht löst und daraus beim langsamen Erkalten in schwach gelb gefärbten Nädelchen auskrystallisirt. Die Substanz wurde über Schwefelsäure getrocknet und analysirt.

I. 0,1077 g gaben 0,1435 CO_2 und 0,0317 H_2O.
0,0510 „ „ 10 cbcm N bei 760 mm und 7,2°.
II. 0,1230 „ „ 0,1565 CO_2 und 0,0343 H_2O.
0,1140 „ „ 23,3 cbcm N bei 762 mm und 11°.

	Berechnet für $C_5H_5N_3O_4$	Gefunden I.	Gefunden II.
C	35,1	35,6	34,4
H	2,9	3,2	3,1
N	24,6	24,9	24,4.

Ein Schmelzpunkt der Amidouracilcarbonsäure konnte nicht bestimmt werden. Sie zersetzt sich bei höherer Temperatur unter Braunfärbung. Mit Chlorwasser auf dem Platinblech zur Trockene gebracht und mit Ammoniak betupft giebt sie die Murexidreaction.

Analog der Nitrouracilcarbonsäure spaltet die Amidouracilcarbonsäure bei höherer Temperatur Kohlensäure ab, aber

bedeutend schwerer als die Nitrosäure. Die Amidouracilcarbonsäure ähnelt in dieser Beziehung sehr der Amidoessigsäure die ebenfalls weit beständiger ist als die leicht in Nitromethan und Kohlensäure zerfallende Nitroessigsäure.

Die Amidouracilcarbonsäure wird auf 150 bis 160° unter stetem Gewichtsverlust so lange erhitzt, bis constantes Gewicht eintritt, sie nimmt dabei eine dunkelbraune Farbe an.

I. 0,3585 g verloren bei 160° 0,0905 CO_2.
II. 0,6160 „ „ „ „ 0,1605 „

	Berechnet für $C_5H_5N_3O_4$	Gefunden I.	Gefunden II.
CO_2	25,7	25,2	26,05.

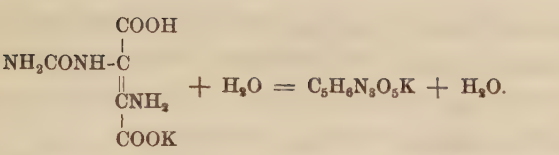
Das so erhaltene Amidouracil wird von verdünnnter Salzsäure leicht gelöst, wobei etwas flockige Substanz, die R. Behrend als Oxyuracil *) erkannt hat, abgeschieden wird. Das salzsaure Amidouracil schiefst beim Eindampfen in dichten gelben Nadeln an und giebt mit cyansaurem Kali den charakteristischen kanariengelben Niederschlag des Hydroxyxanthins.

Die freie Amidouracilcarbonsäure giebt mit den Salzen der Leicht- wie Schwermetalle keine Niederschläge. Es mufste daher zunächst das Kalisalz der Säure dargestellt werden, um dann aus der Lösung desselben andere Salze zu fällen.

Kalisalz, $C_5H_6N_3O_5K + H_2O$. Engt man in wässeriger Lösung die Amidosäure mit der berechneten Menge Kalilauge auf dem Wasserbad ein, so scheidet sich in gelben prismatischen Nadeln ein Kalisalz aus, für das eine ähnliche Constitution wie die des sauren Kalisalzes der Nitrouracilcarbonsäure angenommen werden mufs. Unter Lösung der Lactambindung des Uracils findet wahrscheinlich eine Regenerirung des Carboxyls statt :

---

*) Ann. Chem. **229**, 39.



Merkwürdig ist dann bei der Bildung der übrigen Salze, dafs die gelöste Lactambindung wahrscheinlich wieder gebunden und das Wasserstoffatom der anderen Carboxylgruppe durch Metall substituirt wird.

Das Kalisalz läfst sich aus heifsem Wasser leicht umkrystallisiren. Bei höherer Temperatur spaltet es ein Molecul Krystallwasser ab.

I. 0,3610 g gaben bei 150° 0,0265 H_2O und 0,1235 K_2SO_4.

II. 0,3275 g exsiccatortrockenes Salz gaben 0,1155 K_2SO_4.

	Berechnet für $C_5H_6N_3O_5K + H_2O$	Gefunden I.	Gefunden II.
K	15,9	15,4	15,8
H_2O	7,3	7,3	—

Das *Baryumsalz*, $(C_5H_4N_3O_4)_2Ba + 1^1/_2\,H_2O$, wird durch Zusammenbringen einer Chlorbaryumlösung mit einer wässerigen Lösung des Kalisalzes der Amidosäure erhalten. Es fällt als fester amorpher Niederschlag aus und wird auch durch öfteres Lösen in Wasser, worin es ziemlich schwer löslich ist, nicht als krystallinisch erkennbar erhalten. Bei höherer Temperatur verliert es Krystallwasser.

0,3735 g gaben bei 140° 0,0220 H_2O und 0,1715 $BaSO_4$.

	Berechnet für $(C_5H_4N_3O_4)_2Ba + 1^1/_2H_2O$	Gefunden
Ba	27,1	27
H_2O	5,4	5,8.

Das *Silbersalz*, $C_5H_4N_3O_4Ag$, wird durch Silbernitratlösung aus der wässerigen Lösung des Kalisalzes gefällt. Es bildet einen grauen krystallinischen Niederschlag, ist in Wasser unlöslich und erleidet bei höherer Temperatur keinen Gewichtsverlust. Die Verbrennung lieferte folgende Ergebnisse :

0,3345 g gaben 0,2595 CO_2, 0,0435 H_2O und 0,1290 Ag.

	Berechnet für $C_5H_4N_3O_4Ag$	Gefunden
C	21,5	21,1
H	1,4	1,4
Ag	38,8	38,5.

Bleisalz, $(C_5H_4N_3O_4)_2Pb$. Dieses fällt aus der verdünnten wässerigen Lösung des Kalisalzes durch Hinzufügen einer Bleinitratlösung in weifsen, concentrisch gruppirten Nädelchen aus. Es ist schwer in Wasser löslich. Bei höherer Temperatur spaltet es kein Krystallwasser ab.

0,3540 g gaben 0,1980 $PbSO_4$.

	Berechnet für $(C_5H_4N_3O_4)_2Pb$	Gefunden
Pb	37,8	37,9.

Es wurden ferner das Quecksilbersalz als gelber amorpher Niederschlag und das Kupfersalz als grüner amorpher Niederschlag erhalten, aber nicht analysirt.

Amidouracilcarbonsäureäther.

Es war anzunehmen, dafs durch Reduction des Nitrouracilcarbonsäureäthers mit Zinn und Salzsäure die Nitrogruppe leicht in die Amidogruppe übergeführt werden würde und als Endproduct der Amidouracilcarbonsäureäther hervorgehen würde.

Zu 4 g Nitrouracilcarbonsäureäther werden etwas mehr als die berechnete Menge Zinn und etwa 20 cbcm 25 procentiger Salzsäure hinzugefügt. Unter starker Erwärmung, die man durch Abkühlen mäfsigt, beginnt eine Gasentwickelung. Nach längerem Stehen scheidet sich aus der Flüssigkeit ein flockiger Niederschlag aus, der unter dem Mikroscop besehen aus feinen Nädelchen besteht. Man filtrirt diesen noch mit unzersetztem Zinn verunreinigten Körper ab und krystallisirt ihn aus heifsem Wasser um. Er ist schwer in Wasser, fast gar nicht in Alkohol löslich. Aus beiden Lösungsmitteln fällt er in feinen Nädelchen aus. Er besitzt keine basischen

Eigenschaften. Bei 260° schmilzt er unter theilweiser Zersetzung. Mit Chlorwasser auf dem Platinblech zur Trockene gebracht und mit Ammoniak betupft giebt er die Murexidreaction.

Obgleich das so erhaltene Product unter dem Mikroscop keine Verschiedenheit der Krystalle erkennen läfst, zeigen die ausgeführten Analysen, dafs es ein Gemisch zweier Körper ist.

I. Aus Wasser umkrystallisirt.

a) 0,1440 g gaben 0,2232 CO_2 und 0,0530 H_2O.

b) 0,1878 „ „ 29,5 cbcm N bei 748 mm und 13°.

c) 0,1520 „ „ 21,9 „ „ „ 765 „ „ 8°.

d) 0,1860 „ „ 29,2 „ „ „ 753 „ „ 12°.

II. Aus Alkohol umkrystallisirt.

a) 0,0890 g gaben 14 cbcm N bei 744 mm und 13°.

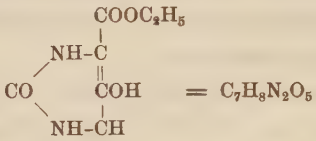
b) 0,1130 „ „ 0,1747 CO_2 und 0,0480 H_2O.

	Berechnet für den Amidoäther $C_7H_9N_3O_4$	Gefunden I. a.	b.	c.	d.	II. a.	b.
C	42,2	42,3	—	—	—	—	42,2
H	4,5	4,1	—	—	—	—	4,7
N	21,1	—	18,2	17,4	17,9	18,2	—

Bei weiteren Stickstoffbestimmungen des auf dieselbe Weise dargestellten Products wurden 19, 19,5 bis 20 pC. Stickstoff gefunden, während der Gehalt an Kohlenstoff und Wasserstoff durchgängig constant blieb. Wäre der Körper noch mit unzersetztem Nitrouracilcarbonsäureäther verunreinigt, so müfste nicht nur der Stickstoffgehalt, sondern auch der Kohlen- und Wasserstoffgehalt niedriger ausfallen, da sich beim Nitrouracilcarbonsäureäther C = 36,6, H = 3,1, N = 18,3 berechnen. Die Schwankungen im Stickstoffgehalt können nur dadurch erklärt werden, dafs dem Product, das zur Hauptsache aus Amidouracilcarbonsäureäther besteht, geringe Mengen von Oxyuracilcarbonsäureäther beigemengt sind. Die Entstehung des Oxyuracilcarbonsäureäthers würde der Bildung

von Oxyuracil *), das sich in geringen Mengen bei der Reduction des Nitrouracils ausscheidet, analog sein. R. Behrend erklärt diese Reaction dadurch, dafs das Amidouracil durch Salzsäure eine theilweise Zersetzung erleidet, unter Bildung von Chlorammonium und Oxyuracil.

Für den Oxyuracilcarbonsäureäther :



$= C_7H_8N_2O_5$

berechnet sich : C = 42, H = 4, N = 14 pC.

Es ist aus der procentischen Zusammensetzung des Oxy- und Amidouracilcarbonsäureäthers ersichtlich, dafs beide Aether in jedem beliebigen Verhältnifs mit einander gemengt sein können, ohne dafs die Analysen eines solchen Products Differenzen im Wasserstoff- und Kohlenstoffgehalt aufweisen werden. Nur der Stickstoffgehalt ist Schwankungen unterworfen.

Die Bildung des Oxyäthers konnte beim Umkrystallisiren des Amidoäthers aus heifsem Wasser stattgefunden haben. Um dies festzustellen, wurde von einer Substanz nach einmaligem Umkrystallisiren aus Wasser eine erste Stickstoffbestimmung, eine zweite von derselben Substanz dann gemacht, nachdem letztere ungefähr 24 Stunden am Rückflufskühler mit viel Wasser gekocht worden war. Da beide Stickstoffbestimmungen keine Differenzen aufzeigten, so konnte die Bildung des Oxyäthers nur durch die Einwirkung von Zinn und Salzsäure auf den Nitrouracilcarbonsäureäther stattfinden.

Dies wurde durch folgende Versuche nachgewiesen Während bisher die Reduction des Nitrouracilcarbonsäureäthers in der Kälte erfolgte, wurde jetzt ein Gemisch desselben

*) Ann. Chem. **229**, 39.

mit Zinn und Salzsäure langsam bis zum Sieden erhitzt. Es fand dabei eine lebhafte Gasentwicklung statt und der gröfste Theil der Substanz ging in Lösung, aus der nach dem Erkalten ein in prismatischen Nadeln krystallisirender Körper ausfiel. Durch Umkrystallisiren aus viel heifsem Wasser wurde er von den noch beigemengten Zinnresten befreit und in gelben, unter dem Mikroskop vollkommen homogen erscheinenden Nadeln erhalten. Bei 260° schmilzt dieser Körper unter theilweiser Zersetzung.

I. 0,1100 g gaben 0,1680 CO_2 und 0,0435 H_2O.
II. 0,1555 g „ 19,2 cbcm N bei 757 mm und 10° C.

	Berechnet für $C_7H_8N_2O_5$	Gefunden I.	Gefunden II.
C	42	41,6	—
H	4	4,4	—
N	14	—	14,7.

Die vorliegenden Ergebnisse der Analysen beweisen, dafs ein Product sich gebildet hatte, das fast reiner Oxyuracilcarbonsäureäther war. Es wurde daraufhin der Nitrouracilcarbonsäureäther unter denselben oben angeführten Bedingungen der Reduction unterworfen. Die mit I, II, III bezeichneten Analysen rühren von Proben verschiedener Darstellung her.

I. a) 0,1565 g gaben 20,2 cbcm N bei 760 mm und 13°.
b) 0,1365 g „ 0,2070 CO_2 und 0,0530 H_2O.
II. 0,1570 g „ 23,5 cbcm N bei 755 mm und 13°.
III. a) 0,1765 g „ 26,5 cbcm N bei 747 mm und 16,5°.
b) 0,1245 g „ 0,1895 CO_2 und 0,0480 H_2O.

	Berechnet für $C_7H_8N_2O_5$	Gefunden I. a.	I. b.	II.	III. a.	III. b.
C	42	—	41,4	—	—	41,5
H	4	—	4,3	—	—	4,2
N	14	15,17	—	18,1	17,2	—

Die Resultate der eben angeführten Analysen zeigen, dafs, obgleich nur reiner Nitrouracilcarbonsäureäther angewandt und

die Darstellungsweise der einzelnen Portionen nicht im Geringsten geändert wurde, kein einheitliches Product erhalten wird. Nur so viel geht aus den Versuchen hervor, dafs sich der Oxyäther bei der Reduction des Nitroäthers in der Kälte in geringeren, beim Erhitzen in gröfseren Mengen bildet.

Eine Methode, die nur reinen Oxyäther oder Amidoäther lieferte, konnte nicht gefunden werden und da ferner das Wasser für beide das geeignetste Lösungsmittel ist, beide aber aus diesem im gleichen Grade und in derselben Krystallform ausfallen, so wurden weitere Versuche, die beiden Aether zu trennen und rein darzustellen, nicht angestellt.

Nur das sei hier nochmals erwähnt, dafs durch Verseifen des Productes, welches durch Reduction des Nitroäthers in der Kälte erhalten wird, die reine Amidouracilcarbonsäure entsteht.

II. Untersuchung der schwer löslichen Verbindung $C_5H_2N_4O_5$.

Bei der Oxydation und Nitrirung des Methyluracils hatte R. Behrend den Körper $C_5H_2N_4O_5$ als Nebenproduct erhalten, weitere Versuche zur Ergründung der Constitution desselben der minimalen Ausbeuten wegen aber unterlassen. Es mufste zunächst eine Darstellungsmethode gefunden werden, die bessere Ausbeuten von diesem Körper lieferte. Da er sich bis jetzt nur in geringen Mengen neben der Nitrouracilcarbonsäure bildete, so liefs das darauf schliefsen, dafs durch geeignete Abänderung der Oxydation des Methyluracils durch Salpetersäure vorwiegend die Verbindung $C_5H_2N_4O_5$, die Nitrouracilcarbonsäure aber als Nebenproduct entstehen würde. Längeres Stehenlassen des Methyluracils mit rauchender oder verdünnterer Salpetersäure führte zu keinem Resultat. Bei einem Versuch, wo rauchende Salpetersäure und concentrirte Schwefelsäure vereint auf das Methyluracil einwirkten, wurde das

in einer Ausbeute von 40 bis 50 pC. des angewandten Methyluracils gewonnen. Da die Darstellungsweise des Nitrouracils aus der Nitrouracilcarbonsäure oder dem Kalisalz derselben durch Kohlensäureabspaltung ziemlich umständlich ist, so sei diese Methode hier kurz erwähnt.

Man übergiefst 4 g Methyluracil mit 10 cbcm rauchender Salpetersäure und fügt 5 cbcm concentrirte Schwefelsäure hinzu. Die Flüssigkeit färbt sich unter Auflösen des Methyluracils dunkelbraun und die Reaction beginnt sofort unter heftigem Sieden, das selbst durch Abkühlen wenig vermindert wird. Die Lösung wird nach und nach farblos, indem das Sieden nachläfst, und bei vorsichtigem Erwärmen dickflüssig und wieder rothbraun gefärbt. Man verdünnt jetzt mit Wasser, wobei ein flockiger brauner Niederschlag ausfällt, der in heifsem Wasser leicht löslich ist und daraus, mit Thierkohle gekocht, in hellgelben Nadeln ausfällt. Wird die stark schwefel- und salpetersaure Lösung mit zu viel Wasser verdünnt, so bleibt der Körper in gröfseren Mengen in Lösung, aus der er sich erst beim Einengen auf dem Wasserbad in den erwähnten hellgelben Nädelchen ausscheidet. Durch die Analyse wurde der Körper als Nitrouracil erkannt.

I. 0,1660 g gaben 0,1862 CO_2 und 0,0315 H_2O.
II. 0,2735 g „ 61 cbcm N bei 745 mm und 10°.

	Berechnet für $C_4H_3N_3O_4$	Gefunden I.	Gefunden II.
C	30,6	30,5	—
H	1,9	2,1	—
N	26,7	—	26,1.

Um den schwer löslichen Körper $C_5H_2N_4O_5$ in verhältnifsmäfsig guten Ausbeuten zu erhalten, hat sich folgendes Verfahren am besten bewährt.

Man übergiefst 2 g Methyluracil mit 5 cbcm eines Gemisches rother rauchender Salpetersäure und solcher vom spec. Gewicht

1,5 und leitet, ohne vorher längere Zeit unter Abkühlen stehen zu lassen, die Reaction durch Erwärmen sofort ein. Es entweichen grofse Massen braunrother Dämpfe unter heftigem Aufschäumen der Flüssigkeit, die bald hellgelb gefärbt wird. Durch vorsichtiges Erhitzen wird dieselbe noch einige Zeit im Sieden erhalten. Beim Erkalten erstarrt oft diese hellgelbe Flüssigkeit sofort zu einer krystallinischen Masse, meistens fällt diese erst nach einigem Stehen aus. Die Salpetersäure wird durch Absaugen und Abpressen entfernt und der so gewonnene Körper mit Wasser oder Alkohol behandelt, um die jetzt als Nebenproduct mitentstandene Nitrouracilcarbonsäure in Lösung zu bringen. Die zurückbleibende, schwer lösliche Verbindung $C_5H_2N_4O_5$ wird aus siedendem Wasser umkrystallisirt, woraus sie beim langsamen Erkalten in langen, stark lichtbrechenden weifsen Nadeln ausfällt, die, wie R. Behrend angiebt, unter dem Mikroskop besehen sechsseitige Prismen mit schiefer Endfläche bilden.

Aus 28 g Methyluracil, in Mengen von je 2 g oxydirt, wurden 11 g und aus 16 g Methyluracil 7 g von diesem schwer löslichen Körper gewonnen. Die Ausbeuten bei dieser Methode schwanken demnach zwischen 40 und 50 pC. des angewandten Methyluracils.

Wie oben beschrieben bildet sich, wenn man das Gemisch von Methyluracil und Salpetersäure ungefähr 24 Stunden stehen läfst, die Reaction durch mäfsiges Erwärmen einleitet und dann alles weitere Erhitzen unterläfst, die Nitrouracilcarbonsäure in einer Ausbeute von 50 bis 60 pC. des angewandten Methyluracils. Man hat es sonach in der Hand, vorzugsweise die eine oder andere der beiden Verbindungen darzustellen.

Der schwer lösliche Körper $C_5H_2N_4O_5$ wird von concentrirter Salzsäure und Schwefelsäure nicht angegriffen. Aus der Salzsäure fällt er beim Erkalten und aus der Schwefelsäure beim Verdünnen mit Wasser unverändert aus. Wird

er mit beiden Säuren im Einschmelzrohr auf höhere Temperatur gebracht, so erleidet er vollkommene Zersetzung. Mit Kalilauge und Ammoniak bildet die Verbindung $C_5H_2N_4O_5$ Salze, die leicht in Wasser und überschüssigem Ammoniak oder überschüssiger Kalilauge löslich sind.

Ammonsalz, $C_5HN_4O_5(NH_4) + {}^1/_2 H_2O$. — Man pulvert den schwer löslichen Körper sehr fein und fügt tropfenweise wässerige Ammoniaklösung zu, bis ein dicker Brei entsteht, der unter mäfsigem Erwärmen getrocknet ein intensiv gelbes Pulver darstellt. Das so erhaltene Ammonsalz ist leicht in Wasser löslich und krystallisirt daraus in langen, glänzenden, gelben Nadeln aus. Aus Alkohol, der es gleichfalls leicht löst, scheidet es sich in gröfseren monoklinen Prismen ab. Auf dem Platinblech verpufft es schon bei niedriger Temperatur sehr heftig. Bei dem Versuch einer Krystallwasserbestimmung trat schon bei 110° energische Verpuffung ein. Kocht man das Ammonsalz in wässeriger Lösung, so erleidet es eine theilweise Zersetzung, indem sich dabei in der Lösung ein flockiger, amorpher Körper ausscheidet. Es mufs daher bei der Darstellung, beim Lösen und Umkrystallisiren des Ammonsalzes aus Wasser alles starke Erwärmen vermieden werden. Beim Ansäuern einer wässerigen Lösung desselben mit Salzsäure fällt der schwer lösliche Körper $C_5H_2N_4O_5$ unverändert in den charakteristischen Nadeln aus. Die Verbrennungen wurden im geschlossenen Rohr ausgeführt.

I. 0,2370 g gaben 0,2350 CO_2 und 0,0590 H_2O.
II. 0,2115 g „ 0,2070 „ „ 0,0550 „
III. 0,1985 g „ 53 cbcm N bei 740 mm und 12°.

	Berechnet für $C_5HN_4O_5(NH_4) + {}^1/_2 H_2O$	Gefunden I.	II.	III.
C	26,8	27,0	26,7	—
H	2,6	2,7	2,8	—
N	31,2	—	—	30,8.

Das Krystallwasser konnte, wie schon erwähnt, nicht be-

stimmt werden, da bei niedriger Temperatur Verpuffung des Ammonsalzes eintritt. Die folgenden Salze des schwer löslichen Körpers verhalten sich ebenso. Der Gehalt an Krystallwasser mufs deshalb aus den Ergebnissen der Elementaranalysen festgestellt werden.

Kalisalz, $C_5HN_4O_5K + 1^1/_2 H_2O$. — R. Behrend giebt an, dafs sich der schwer lösliche Körper in alkalischer Lösung beim Erwärmen unter Bildung von salpetriger Säure zersetzt. Um diese Zersetzung zu vermeiden, wird der fein gepulverte Körper $C_5H_2N_4O_5$ tropfenweise mit kalter concentrirter Kalilauge versetzt. Er färbt sich intensiv rothbraun unter ziemlich starker Erwärmung, die man durch Einsetzen in Wasser mäfsigt. Nach einigem Stehen saugt man von der rothbraunen Substanz die überschüssige Kalilauge ab und löst erstere unter gelindem Erwärmen in Wasser. Beim Erkalten scheiden sich rothe prismatische Nadeln aus. Das so erhaltene Kalisalz des schwer löslichen Körpers setzt beim Kochen in wässeriger Lösung analog dem Ammonsalz unter theilweiser Zersetzung einen flockigen amorphen Niederschlag ab.

Das Kalisalz wird ferner erhalten, wenn man eine wässerige Lösung des Ammonsalzes mit kohlensaurem Kali versetzt. Das Kalisalz fällt dabei ebenfalls in den erwähnten rothen Nadeln aus.

I. 0,1100 g gaben 0,0355 K_2SO_4.
II. 0,2540 g „ 0,0825 „
III. 0,2335 g „ 0,0740 „
IV. 0,2380 g „ 42,5 cbcm N bei 760 mm und 8,5°.

	Berechnet für $C_5HN_4O_5K + 1^1/_2 H_2O$	Gefunden			
		I.	II.	III.	IV.
K	14,8	14,5	14,4	14,2	—
N	21,3	—	—	—	21,5.

Baryumsalz, $(C_5HN_4O_5)_2Ba + 4 H_2O$. — Dieses erhält man durch Zusammenbringen einer wässerigen Lösung des Ammonsalzes des schwer löslichen Körpers mit einer Chlor-

baryumlösung. Es fällt in gelben, oft concentrisch gruppirten Nadeln aus. Es löst sich leicht in Wasser, schwerer in Alkohol. Beim langsamen Verdunsten einer wässerigen wie alkoholischen Lösung des Baryumsalzes schiefst es in langen prismatischen Nadeln an. Auf dem Platinblech verpufft es bei gelindem Erhitzen sehr heftig.

I. 0,3205 g gaben 0,1235 $BaSO_4$

II. 0,3420 g „ 52,6 cbcm N bei 764 mm und 11°.

III. 0,2315 g „ 0,1660 CO_2 und 0,0435 H_2O.

	Berechnet für $(C_5HN_4O_5)_2Ba + 4H_2O$	Gefunden I.	II.	III.
Ba	22,6	22,6	—	—
C	19,9	—	—	19,6
H	1,7	—	—	2,1
N	18,4	—	18,4	—

Von den Salzen der Schwermetalle wurde das Quecksilbersalz als weifser amorpher Niederschlag gefällt; das Kupfersalz fiel als dunkelgrüne krystallinische Masse aus. Beide Salze wurden nicht analysirt.

Auf das Vorhandensein einer Nitrogruppe in dem schwer löslichen Körper $C_5H_2N_4O_5$ kann man schon aus dem leichten, unter Explosion stattfindenden Zerfallen der Salze schliefsen. Durch Reduction des schwer löslichen Körpers mit Zinn und Salzsäure wird diese Annahme bestätigt.

Zu 2 g von dem fein gepulverten Körper $C_5H_2N_4O_5$ fügt man etwas mehr als die berechnete Menge Zinn und übergiefst beide mit 20 cbcm 25 procentiger Salzsäure. Die Substanz färbt sich dunkelbraun und geht allmählich in Lösung, die man, da eine Erwärmung stattfindet, kühlt und längere Zeit stehen läfst. Es scheidet sich ein flockiger brauner Körper aus. Nachdem von diesem abfiltrirt, wird das Filtrat mit Wasser verdünnt, wobei ein gelber Niederschlag, der aus feinen Nädelchen besteht, ausfällt. Dieselben erweisen sich unter dem Mikroskop als vollkommen homogen, weshalb der

Körper sich sofort zur Analyse verwenden läfst. Bei 120° spaltet er Krystallwasser ab und erleidet darüber hinaus erhitzt keinen Gewichtsverlust weiter.

I. 0,1740 g gaben 0,2265 CO_2 und 0,0610 H_2O.

II. 0,2125 „ „ 58,5 cbcm N bei 758 mm und 10,3°.

	Berechnet für $C_5H_4N_4O_3$	Gefunden I.	Gefunden II.
C	35,7	35,5	—
H	3,4	3,8	—
N	33,3	—	32,8.

0,4240 g exsiccatortrockene Substanz verloren bei 120° 0,0420 H_2O.

	Berechnet für $C_5H_4N_4O_3 + H_2O$	Gefunden
H_2O	9,7	9,9.

Der braune flockige Körper löst sich in concentrirter Salzsäure und fällt daraus beim Verdünnen mit Wasser in gelben Nadeln aus. Bei 120° verliert er ebenfalls Krystallwasser und liefert mit dem aus dem Filtrat ausgefallenen Körper übereinstimmende Analysen.

I. 0,2475 g gaben bei 120° constant 0,3200 CO_2 und 0,0770 H_2O.

II. 0,1165 „ „ „ „ „ 0,1533 „ „ 0,0440 „

III. 0,1565 „ „ „ „ „ 43 cbcm N bei 754 mm und 10°.

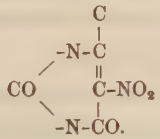
IV. 0,0923 g gaben bei 120° constant 26,5 cbcm N bei 737 mm und 9,3°.

	Berechnet für $C_5H_4N_4O_3$	Gefunden I.	Gefunden II.	Gefunden III.	Gefunden IV.
C	35,7	35,3	35,9	—	—
H	3,6	3,5	4,2	—	—
N	33,3	—	—	32,6	33,4.

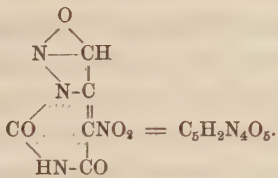
Der so aus dem schwer löslichen Körper $C_5H_2N_4O_5$ durch Reduction der Nitrogruppe entstehende Amidokörper $C_5H_4N_4O_3 + H_2O$ ist schwer in Wasser löslich, leichter in concentrirter Salzsäure, aus der er beim Verdünnen mit Wasser in den schon erwähnten gelben Nadeln ausfällt. Bringt man ihn auf dem Platinblech mit Chlorwasser zur Trockene

und betupft den Rückstand mit Ammoniak, so erhält man die Murexidreaction.

Die Untersuchungen des schwer löslichen Körpers $C_5H_2N_4O_5$ haben bis jetzt ergeben, dafs dieser eine Nitrogruppe, ferner ein durch Metall substituirbares Wasserstoffatom enthält. Da weiter der Amidokörper, der schwer lösliche Körper aber nicht, die Murexidreaction giebt, so mufs eine für die Bildung von Alloxan geeignete Atomgruppe vorhanden sein und die Nitrogruppe an einer Stelle stehen, wo diese die Alloxanbildung verhindern kann. Eine analoge Erscheinung haben wir beim Nitro- und Amidouracil. Bei der folgenden aufgestellten Formel würde das fünfte Kohlenstoffatom dem Methyl des Methyluracils entsprechen :



Ueber die Bindung der beiden Wasserstoffatome, sowie eines Stickstoff- und Sauerstoffatoms fehlt noch jeder Anhalt. Die folgende Structurformel, die jedoch der thatsächlichen Begründung entbehrt, sei nur beispielsweise angeführt :



$= C_5H_2N_4O_5.$

Zum Schlufs sei es gestattet, die hauptsächlichsten Ergebnisse der vorliegenden Arbeit kurz zusammenzufassen.

1) Concentrirte Salpetersäure führt das Methyluracil in die Nitrouracilcarbonsäure $C_5H_3N_3O_6 + 2H_2O$ über.

2) Die letztere spaltet Kohlensäure ab und liefert Nitrouracil $C_4H_3N_3O_4$.

3) Durch Behandeln der Nitrouracilcarbonsäure in alko-

holischer Lösung mit Salzsäure entsteht der Nitrouracilcarbonsäureäther $C_7H_7N_3O_6$.

4) Zinn und Salzsäure reduciren die Nitrouracilcarbonsäure zu Amidouracilcarbonsäure $C_5H_5N_3O_4$.

5) Nitrouracilcarbonsäureäther wird durch Zinn und Salzsäure zu einem Gemisch von Amido- und Oxyuracilcarbonsäureäther reducirt.

6) Durch Verseifen dieses Products entsteht die Amidouracilcarbonsäure $C_5H_5N_3O_4$.

7) Letztere geht durch Kohlensäureabspaltung in Amidouracil $C_4H_5N_3O_2$ über.

8) Werden die Umstände festgestellt, unter denen bei der Oxydation des Methyluracils durch Salpetersäure sich vorwiegend entweder Nitrouracilcarbonsäure oder der schwer lösliche Körper $C_5H_2N_4O_5$ bildet.

9) Methyluracil wird durch rauchende Salpetersäure und concentrirte Schwefelsäure zu Nitrouracil oxydirt.

10) Die Verbindung $C_5H_2N_4O_5$ giebt bei der Reduction mit Zinn und Salzsäure den Amidokörper $C_5H_4N_4O_3 + 2H_2O$.

Es sei mir noch gestattet, meinen hochverehrten Lehrern, Herrn Geheimrath Prof. Dr. G. Wiedemann und Herrn Privatdocenten Dr. R. Behrend auch an dieser Stelle meinen aufrichtigsten Dank auszusprechen für die reichliche Unterstützung und Förderung, welche sie mir nicht nur bei Ausführung dieser Untersuchung, sondern auch während meiner ganzen Studienzeit zu Theil werden liefsen.

Leipzig, physikalisch-chemisches Institut.

Vita.

Ich, Ernst Albin Köhler, wurde am 27. Februar 1859 zu Zwönitz i. Erzgeb. geboren. Meine Vorbildung zur Universität erhielt ich auf der Realschule I. O. zu Annaberg, von welcher ich Ostern 1880 mit dem Zeugnifs der Reife entlassen wurde. Bis Ostern 1881 diente ich als Einjährig-Freiwilliger bei dem 8. Infanterie-Regiment „Prinz Johann Georg“ Nr. 107 zu Leipzig und widmete mich, nach Beendigung meiner Dienstzeit, dem Studium der Naturwissenschaften. In Leipzig hörte ich Vorlesungen bei den Herren Professoren Carstanjen, Hankel, Kolbe, Leuckart, von Meyer, G. Wiedemann, Wundt, Zirkel, sowie bei den Herren Privatdocenten Hantzsch und Behrend und arbeitete in dem Laboratorium des Herrn Geheimen Hofrath Prof. Dr. G. Wiedemann.

Druck von Wilhelm Keller in Gießen.